NSRRC BL17C1

操 作 說 明

2009

內　　容

§1. 引言 2

§2. **BL17C1 光束線配置** 3

§3. 實驗站配置 5

§4. 控制系統與介面 11

§5. 調節光束至最佳狀態 14

Procedures for Beam Optimization at BL17C1 20

§6. 能量校正 21

§7. 樣品製備與排準**(alignment)** 25

§8. 能量掃描參數之設定 29

§9. 數據檢視 30

附　錄　常用指令一覽

§ SPEC 程式 34

§ C-PLOT 程式 38

補　註 40

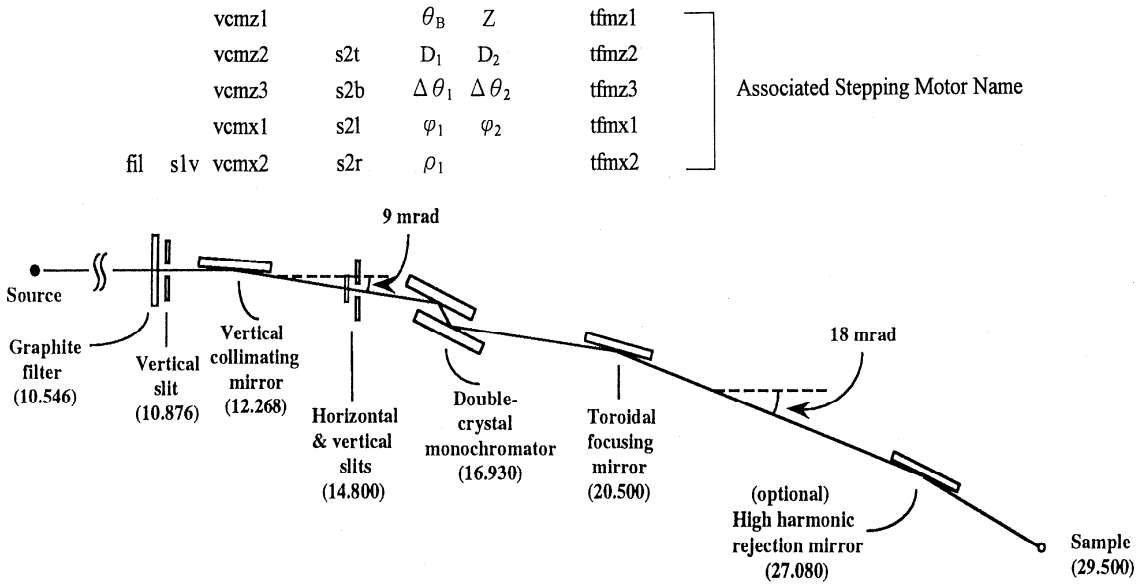
§1. 引言

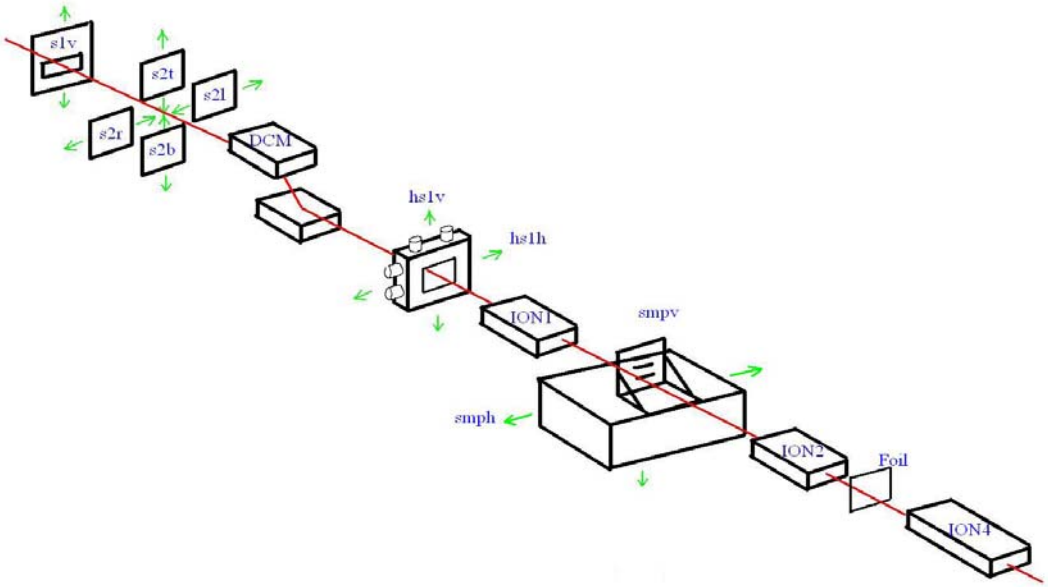
得力於同步輻射的高強度連續光譜，X 光吸收光譜術現已普及成為一項強有力的分析技術。 X 光吸收近邊緣結構 (XANES) 可反映吸收原子的電子性質，例如：氧化價數及 *d*-軌域的電子填滿率，並可分辨吸收原子所處之晶位對稱性；而延伸 X 光吸收精細結構 (EXAFS) 則提供了吸收原子周圍之局部結構，包括：周圍各配位層的原子種類、個數、與中心吸收原子間的平均距離及其排列的雜亂程度等。由於待測樣品可以是晶型或非晶型固體，甚至為液體或氣體，因此應用範圍十分廣泛，尤其是各元素的吸收邊緣能量少有重疊，可調節入射能量至各個元素的吸收區進行掃描以分別偵測，具備元素選擇性之探測能力，非常適於量測含有多種元素的樣品系統。

本說明書旨在描述利用國家同步輻射研究中心 (NSRRC) 增頻磁鐵光束線 BL17C1 進行硬 X 光吸收光譜實驗時所採取的步驟及一些注意事項。首先介紹光束線上各重要組件與實驗站設備之配置以及相關的控制軟、硬體，而後各小節將大致依循實驗進行的先後順序，分別介紹每一步驟所涉及的裝置彼此關聯性與各自的調節方法，以及控制軟體的指令等，最後並將一些常用的指令整理於附錄中。

§2. BL17C1 光束線配置

圖一所示為 BL17C1 光束線上重要組件之配置，各組件相關的調節馬達名稱則標於上方。以下將依照上、下游的順序，分別說明各組件的功能及規格：



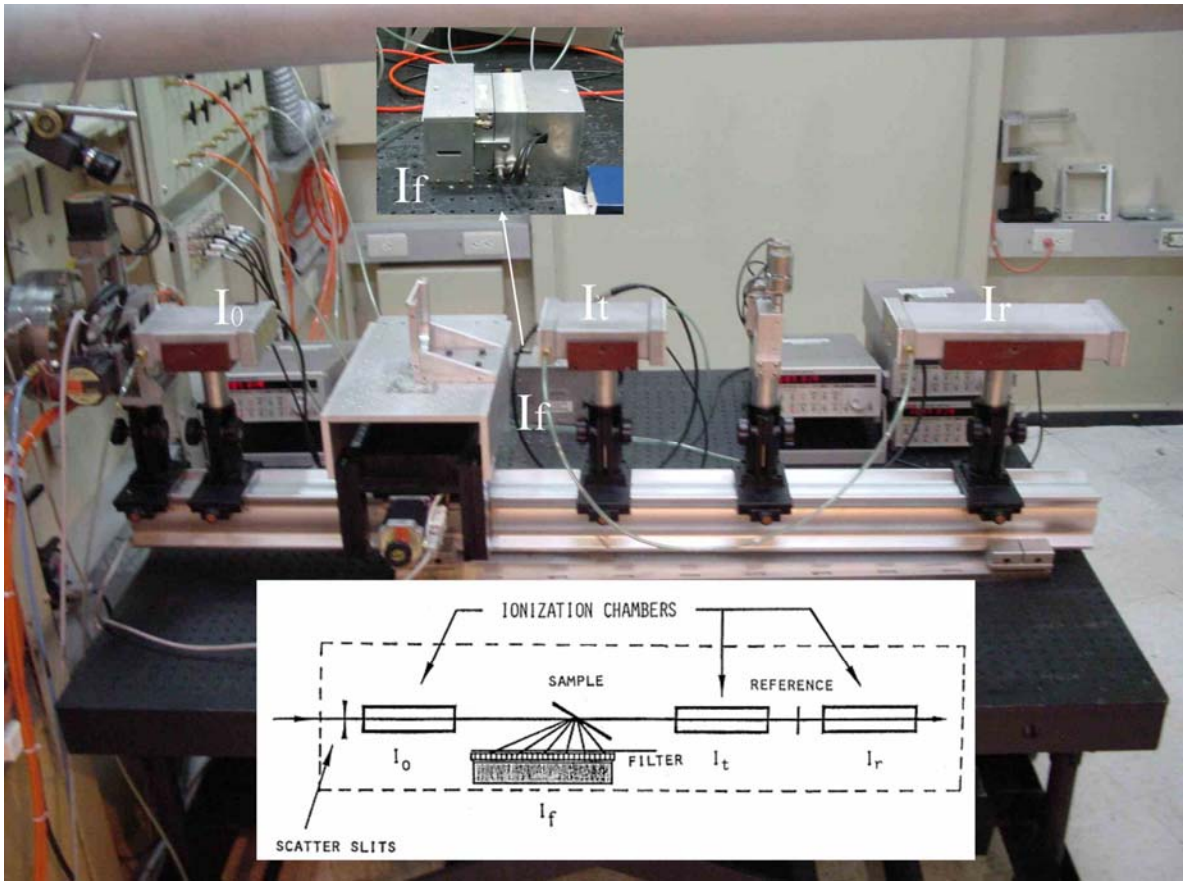


圖一、 BL17C1 光束線之重要組件配置，相關的調節馬達名稱列於各組件上方，括弧內的數字表示與光源之距離 (單位為公尺)。

- 石墨濾片：用以吸收低能量的光子，以減輕下游光學元件之熱負載，共有三種厚度 (20 μm, 40 μm, 200 μm) 之石墨濾片可供選用，此三濾片乃由下而上排列於 fil 馬達的運動軸上。
- 第一組狹縫：s1v 馬達軸上連結著三種固定開口的垂直狹縫 (0.5 mm, 1 mm, 4 mm)。
- 垂直方向準直鏡：其材質為 Si 基板表面鍍上 Rh 金屬，目的在使具有張角的上游光束在垂直方向反射成為平行光。
- 第二組狹縫：以四個步進馬達 s2t、s2b、s2l、s2r 驅動上、下、左、右四邊的刀緣，以界定進入單光器之光束截面大小。
- 單光器：採用兩片平行的 Si(111) 晶體進行能量之選取，出口光束的高度較入口光束低 25 mm，且不隨能量而變。在正常使用下，入射光束與第一晶體表面間的夾角 (θ_B) 可在 8° ~ 80° 的範圍內調變。
- 再聚焦鏡：材質與準直鏡相同，但尺寸及形狀略異，目的是將經由單光器而來的光束，在垂直及水平方向均聚焦於樣品處。
- 高諧音光子濾鏡：一般使用的時機為當操作於較低能量 (< 5 keV) 下，剔除由單光器晶體繞射所產生之高諧音光子，亦即 Bragg's law 中 n > 1 的情形。(目前暫未安裝)

由於準直鏡與再聚焦鏡兩者的鏡面均向下，且和入射光束有 4.5 mrad 的夾角，以致光束經兩次反射而到達樣品處時，其行進方向與地面已有 18 mrad (約 1°) 的夾角。至於單光器的第一晶體表面亦向下，根據製造商的定義，此種方位的 θ_B 為負值，並顯示在角度顯碼器 (encoder) 上。附帶一提的是，光束線最末端裝有一片中間挖空而充填氦氣之法蘭，其目的乃在保護鈹窗不致因照光升溫而被空氣氧化。

§3. 實驗站配置



圖二、 典型的 X 光吸收光譜實驗站配置圖及現場實景，其中虛線表示實驗站的輻射屏蔽屋。

圖二所示為典型 X 光吸收光譜之實驗站配置，同步輻射光束經雙晶體單光器選取單光後，進入輻射屏蔽屋，首先將遇到一組 X-Y 狹縫，其水平及垂直開口大小係以手轉螺絲配合一刻度尺調節，至於狹縫位置則可利用兩個步進馬達 (hs1h 及 hs1v) 分別進行水平方向及垂直方向的移動。

入射光的強度經常是以一氣體游離腔 (I_O) 測量，目前 BL17C1 光束線提供兩種長度 (15 cm 及 30 cm) 之游離腔，內部充填氣體種類的選擇標準是令其對入射光束具有 0.1 之吸收度 (μx)，請參照表一及表二的數據調節各路氣體之流量以配製適當的混合氣組成。

表一、 常溫常壓下氣體對不同能量光子的吸收度 μx（以 x = 15 cm 計算）

Gas / Energy (keV)	He	N_2	Ar	Kr
1.000	0.15987	58.3007	80.9230	146.618
1.500	0.04215	19.2758	27.5438	58.826
2.000	0.01641	8.4861	12.6503	199.218
3.000	0.00461	2.5603	4.1564	70.098
4.000	0.00208	1.0678	19.3489	32.877
5.000	0.00126	0.5416	10.7898	18.118
6.000	0.00093	0.3045	6.6013	11.078
7.000	0.00076	0.1885	4.3184	7.284
8.000	0.00068	0.1247	2.9720	5.055
9.000	0.00062	0.0867	2.1284	3.658
10.000	0.00060	0.0630	1.5742	2.735
12.000	0.00055	0.0367	0.9286	1.652
14.000	0.00054	0.0238	0.5992	1.023
16.000	0.00053	0.0168	0.3995	5.091
18.000	0.00052	0.0125	0.2822	3.769
20.000	0.00051	0.0099	0.2068	2.866
22.000	0.00051	0.0082	0.1562	2.228
24.000	0.00050	0.0071	0.1211	1.765
26.000	0.00050	0.0061	0.0959	1.422
28.000	0.00049	0.0056	0.0774	1.161
30.000	0.00049	0.0051	0.0636	0.961

表二、 氣體流量計刻度之校正結果 (實際流量單位為 mL/min)*

Gas / Flowmeter Reading	He	N_2	Ar
10.0	4.2	5.5	4.1
20.0	6.1	8.7	6.8
30.0	8.0	11.9	9.4
40.0	10.9	15.5	12.8
50.0	14.2	19.5	16.4
60.0	17.9	24.4	21.1
70.0	20.1	29.8	25.9
80.0	24.1	36.7	31.3
90.0	30.8	43.4	37.5
100.0	35.6	51.3	44.7
110.0	39.4	60.1	52.3
120.0	46.2	68.1	59.5
130.0	56.3	76.4	66.1
140.0	62.2	83.3	72.2
150.0	65.9	89.8	77.5

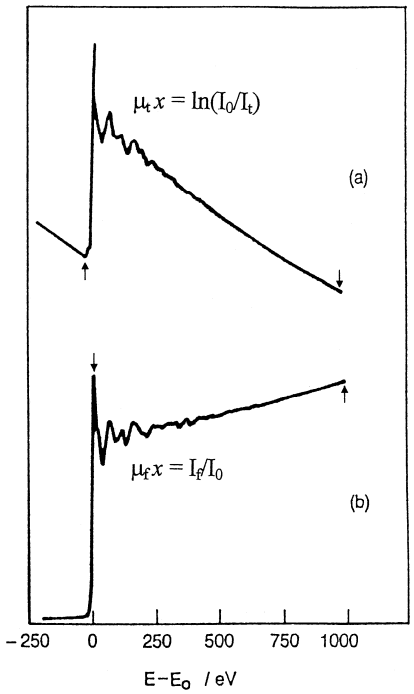
* Note: The calibration was done at an inlet pressure of 15 psig.

游離腔內的兩片平行金屬電極板相距 1 cm，其間施以 300 V 之電壓，當氣體吸收 X 光而被游離時，所產生的電子將被正電壓之極板收集，造成一微弱電流，再經一電流放大器 (Keithley公司出品，Model 428) 轉換成電壓訊號，而後經一電壓－頻率轉換器 (Nova公司出品，Model N101 VTF) 得一序列脈衝訊號，最後再以一計數器 (3610 Hex Counter) 累加而成數位式強度訊號。

依據樣品的特性，實驗人員可選用穿透法、螢光法或電子產率法等三種測量模式，其中穿透法所用的偵測器為氣體游離腔 I_t ，一般充填密度較高的氣體，以使其對於穿透光束的吸收度 μx 達到 1.0。至於螢光偵測器及電子產率偵測器各自有其使用手冊及樣品固定座，在此不擬贅述。唯須注意的是，螢光偵測器因有內建的電流放大器，因此只要將其輸出的電壓訊號直接送至電壓－頻率轉換器即可。而電子產率偵測器的訊號處理方式則與氣體游離腔類似，先經電流放大器 (Keithley 428) 再至電壓－頻率轉換器。

選擇偵測器電流放大器之放大倍率時，最好能夠使其在整個能量掃描範圍內的輸出電壓均不會小於 0.02 V，參見圖三，而更重要的是不要高於 10 V，因為其後端的電壓－頻率轉換器無法接收高於 10 V 之電壓訊號，亦即當電壓訊號高於 10 V 時，其輸出頻率均維持在飽和值 (1 MHz)。此一要求對於 I_O 游離腔而言，通常不致造成問題，但對於穿透法的 I_t 游離腔或螢光法的 I_f 偵測器，最好是在進行能量掃描之前，將單光器調至圖四中箭頭所指之能量點先行確認。穿透法中 I_t 訊號最有可能飽和的兩處分別為吸收邊緣處開始爬升點及掃描的終點，而對於螢光訊號 (I_f) 或電子產率訊號 (I_e)，則請檢查吸收主峰 (即 white line) 之頂點與掃描終點。

圖三、 單光器角度顯碼器及各氣體游離腔之輸出電壓顯示錶。



圖四、Co_3O_4 在 Co *K*-邊緣之 X 光吸收譜圖： (a) 穿透法量測，(b) 螢光法量測；圖中箭頭所指為最有可能發生偵測器訊號飽和之處。

除了偵測穿透樣品之光束強度所用的 I_t 游離腔外，經常在其下游設置另一游離腔 I_r ，而在 I_t 與 I_r 間放一參考物質 (大多為零價金屬Foil)，以便隨時檢查單光器能量在重複多次的掃描之下是否發生偏移而據以進行能量的校正。

上述各種偵測器、樣品、參考物質，以及 Hutch silt (hs1狹縫組) 均架設於光學桌上的一滑軌上，可以各自沿著滑軌移動，除非有特殊的考量 (如欲避免空氣對較低能量光子的過度吸收)，游離腔的窗口應距離樣品、參考物質、或 Hutch silt 至少 10 cm，以免散射光或螢光射入造成干擾。附帶一提的是，光學桌面 (其與地面平行) 與滑軌之間夾襯著一 18 mrad 之鋁製斜坡，剛好針對上游光束因兩片鏡子的反射而造成不平行地面的現象進行修正，如此，一旦各物件相對於光束行進方向排準 (align) 好後，即使沿著滑軌移動亦不致破壞原有的準直性。

§4. 控制系統與介面

BL17C1 光束線的控制中樞為一台採用 Red Hat Linux 作業系統之 PC (IP: *172.16.2.7*, login: *guest*, pw: *usersguest*, port: *22*)，其中負責控制與收集數據的軟體程式為 SPEC，另有 C-PLOT 程式進行數據之整理繪圖。此電腦經由GPIB介面與 CAMAC 板條箱進行聯繫，而 CAMAC 上裝有 Timer 3655、Hex Counter 3610、Motor Controller E500 等介面卡，可再和 NIM 板條箱上其他訊號器或步進馬達驅動器相連。

另外，尚有一台 PC 採用 Microsoft Windows 作業系統，其中掛載一些眾人較為熟悉的軟體程式，不論是進行檔案管理或複雜的數據分析及繪圖甚至向外連接網路皆十分方便。實驗者可利用一軟體 Winscp 330 透過網路將儲存於控制電腦中的數據檔案傳送來此，進行較詳細的分析或製作備份。

[註] 誠摯呼籲各位用戶在實驗結束而要離去之前，務必將所取得的數據逕自備份回個人儲存媒體中，以免在不定期清除控制電腦硬碟中過多檔案時，將您辛苦的成果洗去 (光束線管理人員將不對此種後果負責)。

欲執行 SPEC 程式時，請先點選終端機，如圖五(a)所示；再用

ls (1)

指令列出 (list) 工作目錄下的所有檔案或次目錄(資料夾)，目前的規劃是各用戶擁有一個以自己為名的次目錄，倘若是第一次前來實驗者，可先用

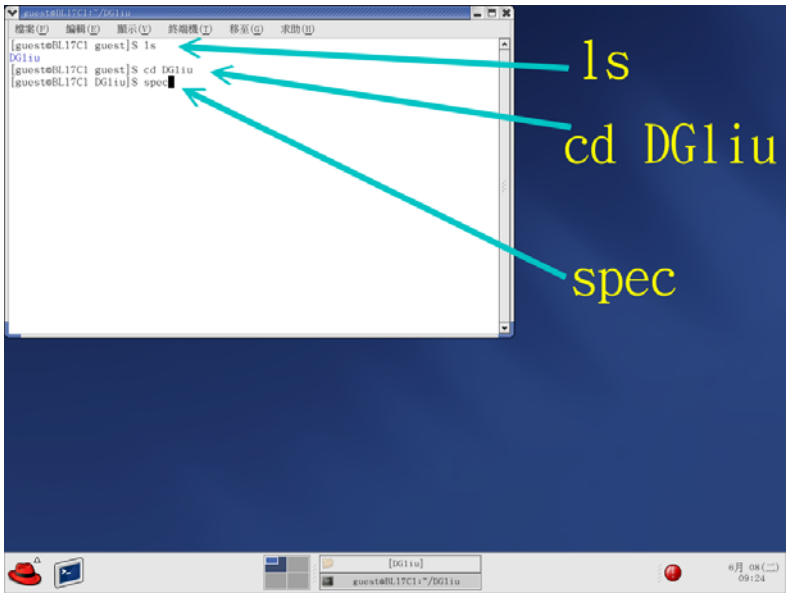
mkdir sub-directory name (2)

指令建立屬於自己的次目錄(資料夾)，而後以

cd sub-directory name (3)

指令進入所指定的次目錄(資料夾)。

圖五(a)



圖五(b)

如欲啟動 SPEC 程式，僅需鍵入

spec (4)

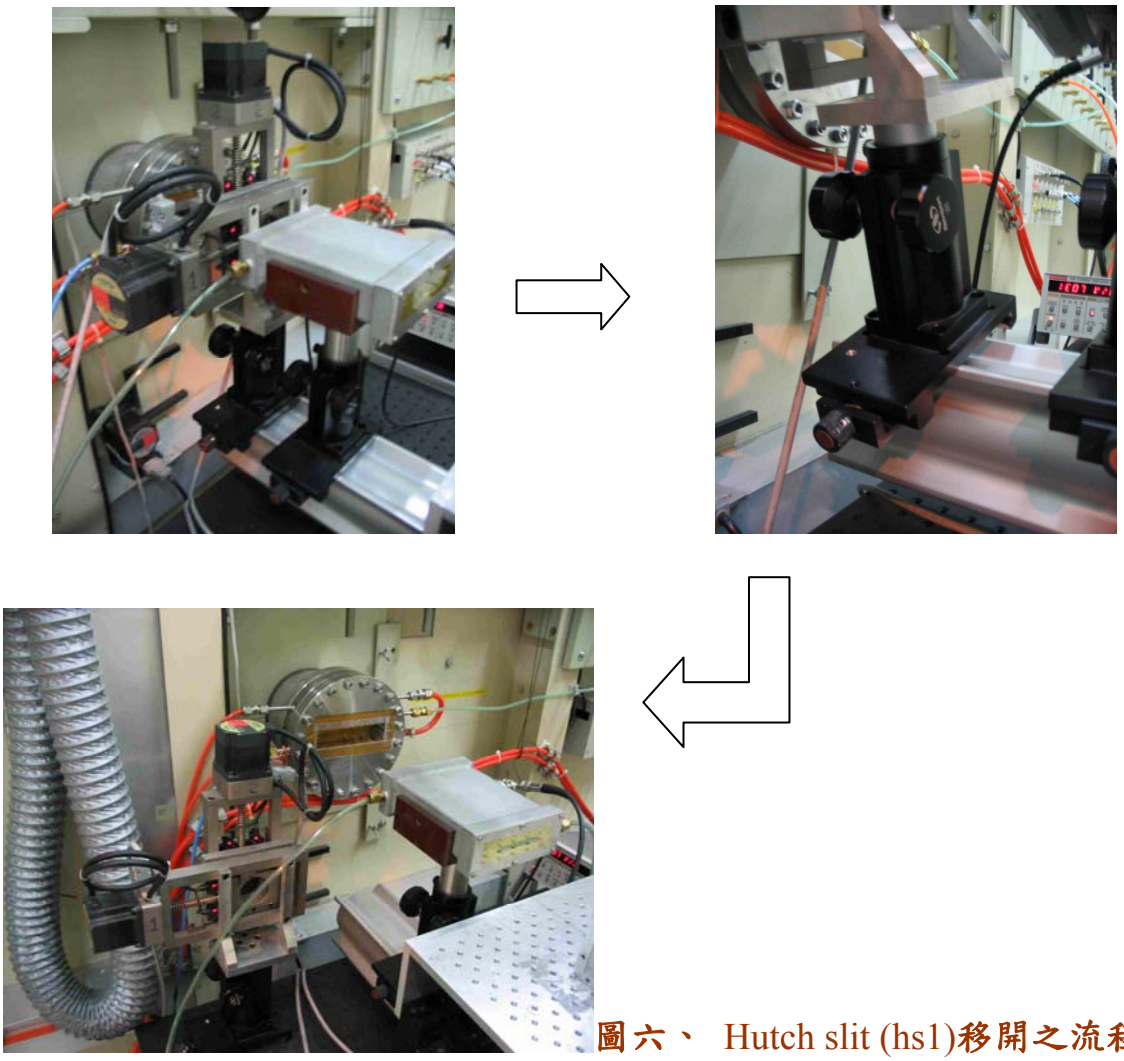
指令即可，參見圖五(b)所示；然後藉由

spec> newfile 20090203 (可輸入當天日期做為檔名) (5)

指令輸入欲儲存往後所有原始掃描數據的檔案名稱 (任何型式的掃描均會在此檔案中賦予一遞次增加之序號)，即完成實驗前的第一步準備工作。

§5. 調節光束至最佳狀態

根據經驗顯示，光束線上的所有光學元件 (包括單光器及鏡子) 在同步輻射光的照射下，於 5 分鐘內可達到熱平衡狀態，因此實驗者應在每次儲存環電子束重新注滿而前端區之安全閘門 (safety shutter) 開啟 5 分鐘後才開始調節光束或收集數據。至於管制實驗者進出輻射屏蔽屋的光子閘門 (photon shutter) 因位於光束線的末端，是以其開或關並不會影響光學元件之熱穩定。



圖六、 Hutch slit (hs1)移開之流程圖。

調節光束之前，先將實驗站的 Hutch silt 開口朝上、下、左、右四方向各自增加 5 mm 或將整個狹縫組自滑軌上移開 (取下時注意勿碰撞到前端之黃色 kapton)，如圖六所示。並於控制電腦上鍵入

spec> plotselect (6)

指令，此時電腦螢幕上將出現下列 6 個選項

sec mon : M det : D enc c3 c4

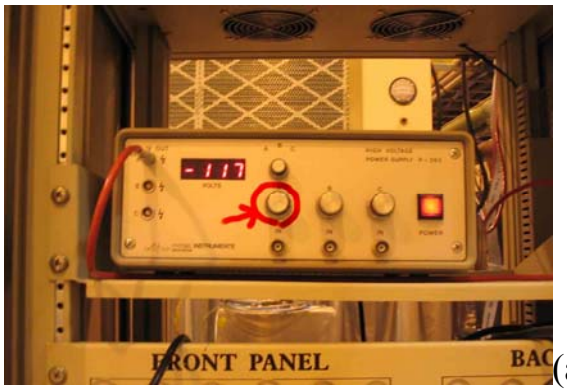
鍵入 mon，以使往後掃描時，螢幕能夠即時顯示 I_O 游離腔的訊號強度。而後使用以下二指令將光束線上第二組狹縫的上、下兩刀緣各向外打開 3 mm：

spec> umvr s2t 3 (注意是umvr ，而不是 umv) (7)

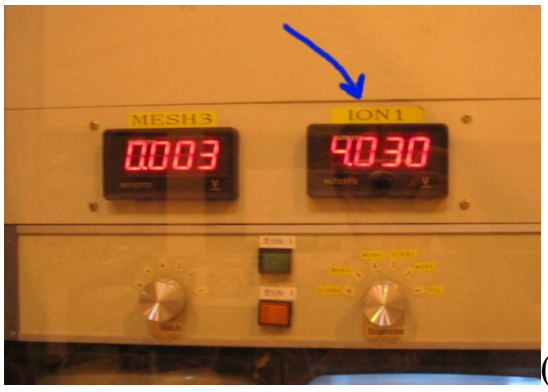
spec> umvr s2b 3 (8)

並以下列指令將單光器轉至目標能量

spec> moveE 目標能量 (取能量掃描範圍之中間點，注意單位為 keV) (9)



(a)



(b)

圖七、 (a)單光器晶體平行度調整鈕; (b) ION1 訊號強度。

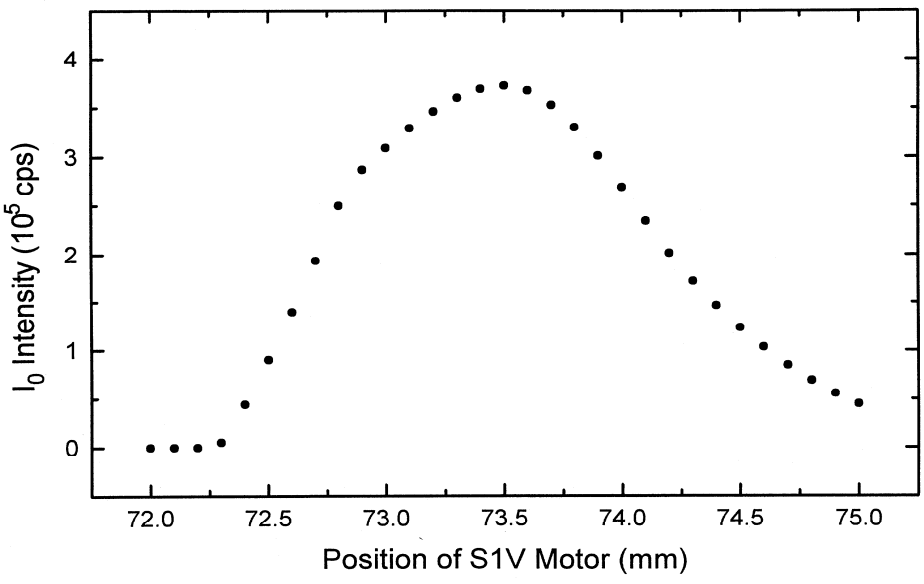
再利用電視螢幕旁單光器平行度調整鈕(如圖七(a)中紅色箭頭所指)，同時眼睛注視右方(圖七(b)中藍色箭頭所指)之電壓計讀數，以調到最強的 I_O (ION1) 訊號。接下來利用下列指令

spec> dscan s1v -2 2 40 1 (10)

令固定開口的 s1v (s 代表 slit, 1 代表 no.1, v 代表 vertical)狹縫位置沿垂直方向進行掃描，此指令的目的是令 s1v 馬達由相對於原來位置的 -2 mm 處逐步移至 +2 mm 處，其間等分成 40 步，而在每一點停留 1 秒以計數強度訊號；掃描結果大致如圖八所示，其中橫軸座標表示 s1v 狹縫的絕對位置。而後再以

spec> umv s1v 73.5 (11)

將 s1v 狹縫移至圖八中強度最大之位置(亦即 73.5 mm處)。此時必須再手轉一次上述單光器平行度調整鈕以得到最強的 I_O (ION 1) 訊號。



圖八、 執行控制指令 dscan 所得的典型結果。

最後再利用類似 (7) 式之指令移動 s2t 刀緣的位置將原 I_O (ION 1)強度切除 10 % ， 例如： 讀值自 3.81 切除 0.38 而成 3.43。

spec> umvr s2t -2.9 (注意是umvr，而非 umv，而且是負值表示向內關) (12)

接下來步伐逐漸縮小，如

spec> umvr s2t -0.05 (13)

spec> umvr s2t -0.01 (14)

……

直到 s2t 將原 I_O (ION 1)強度切除 10 % 為止。同理，進行 s2b 切光 (ION1 繼續自 3.43 切除 0.38 而成 3.05)

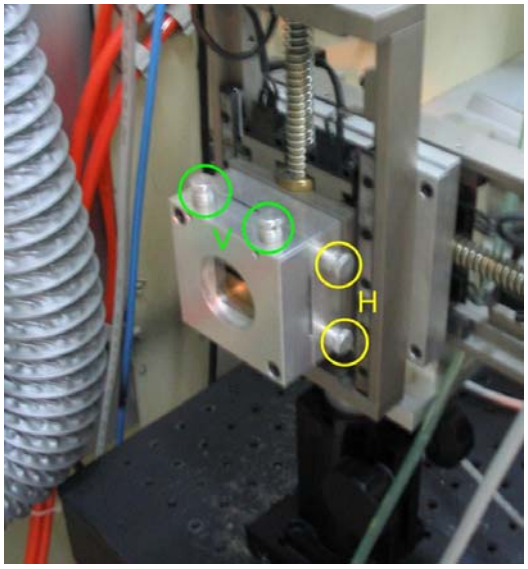
spec> umvr s2b -2.9 (15)

spec> umvr s2b -0.05 (16)

spec> umvr s2b -0.01 (17)

……

當 ION1 到達所需之讀值後即進入 Hutch 內，先用手動調節 Hutch slit 開口大小 (注意圖九中，綠圈調整垂直 Hs1v 指針刻度，黃圈則調整水平 Hs1h 指針刻度，一般預設 4mm H × 2mm V 開口，不過仍須視待測樣品的面積而決定其大小)，再將實驗站的 Hutch slit (hs1狹縫組) 遵照圖六移開的動作反方向放回原位。



圖九、 Hutch slit 開口調整旋鈕示意圖，綠圈調整垂直 Hs1v 指針刻度，黃圈調整水平 Hs1h 指針刻度。

並執行下列之指令，使整個狹縫組相對於光束在垂直 v 及水平方向 h 掃描

spec> dscan hs1v -2 2 40 1 (18)

spec> umv hs1v 波形中點 (19)

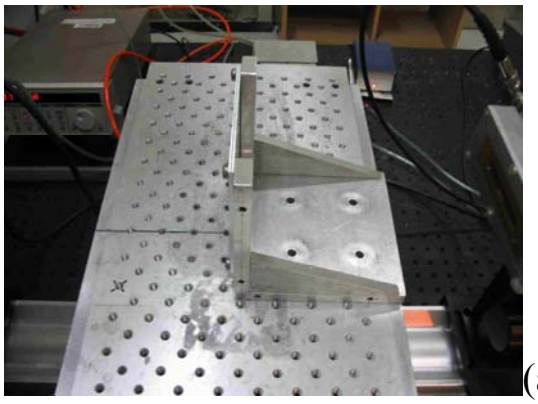
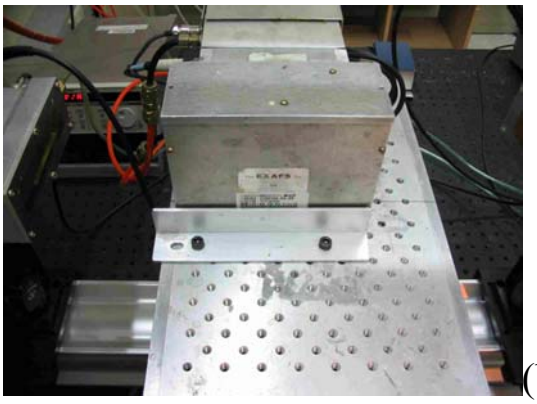
spec> dscan hs1h -5 5 50 1 (20)

spec> umv hs1h 波形中點 (21)

接著鍵入

spec> plotselect det (選定 I_t 游離腔的訊號進行即時顯示) (22)

依照樣品性質選擇適當之偵測模式及架設方式，如圖十所示。待測元素含量約略在 5 wt% 以上者，一般會採用穿透法；如低於 5 wt% 以下，則可能須採用螢光法，另外尚有一種電子產率法(暫不詳述)。樣品平台上畫有一條黑線，那是在 smph 馬達位置為 0 時，X光預設通過之路徑。

 (a)
 (b)

圖十、 (a)穿透法及(b)螢光法樣品座架設方式

確定之後，打開光子閘門出光並依序鍵入下列各指令

spec> dscan smpv -6 6 60 1 (23)

spec> umv smpv 波形中點 (24)

spec> dscan smph -15 15 30 1 (25)

spec> umv smph 波形中點 (26)

以使光束能通過樣品座上 20 mm H × 5 mm V 的開口中央。為求慎重起見，建議實驗者剪一張適當大小之感光紙 (俗稱“burn paper”)，貼於 I_O 、 I_t 、 I_r 游離腔的窗口以及樣品座的開口處，令其曝光10 ~ 15秒後，再由其曝光所得的光點痕跡確定各游離腔及樣品相對於光束均已正確排準且光點大小適中。總之，調節光束所牽涉的步驟雖略顯繁複，但卻對往後的實驗數據品質影響甚鉅，是以必須謹慎施行；在此僅將各重要之步驟總整理下頁中。

Procedures for Beam Optimization at BL17C1

1. Move to the energy of interest (e.g. midpoint of scanning range).

2. Tune monochromator to get maximum beam intensity by adjusting parallelism between two crystals.

3. Align S1V fixed opening to the most intense part of the beam (with S2T, S2B, and HS1 slit fully opened).

4. Use S2T and S2B to cut 10% intensity, respectively.

5. Clip beam by HS1 slit to match the sample size.

6. Align HS1 slit opening to beam center.

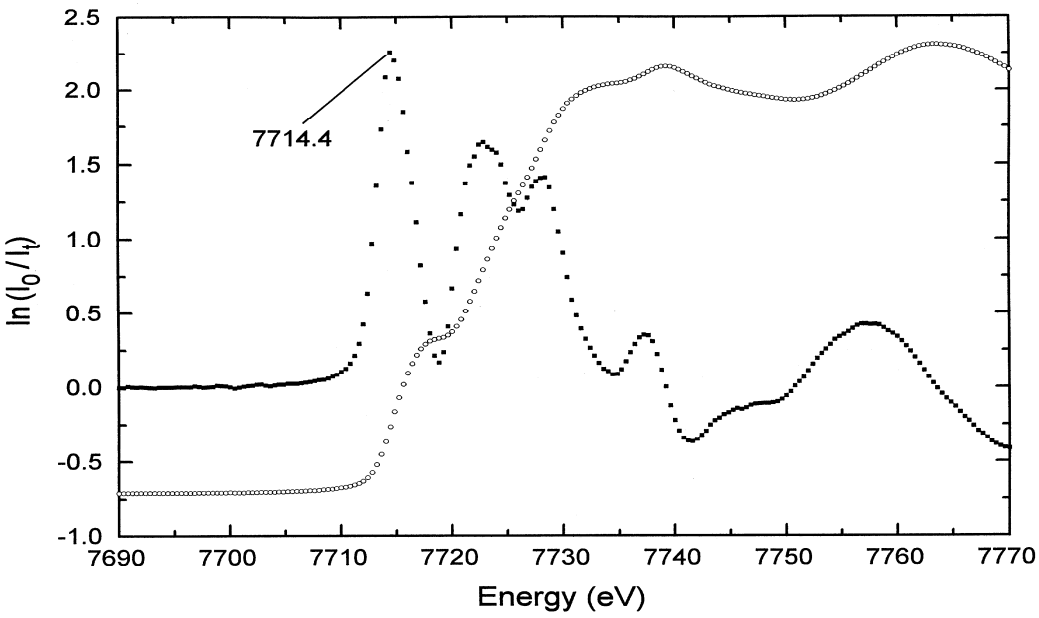
7. Align sample holder or fluorescence / electron yield detector with respect to the beam.

8. Make sure that beam passes in center of ion chambers and confirm sample position by the aid of x-ray sensitive paper.

9. Perform energy calibration against standard foil (see below).

§6. 能量校正

一般在測量樣品的吸收光譜之前，皆利用含有待測元素的參考物質 (最好是零價之金屬薄片)，對單光器實施能量校正。方法是在該元素的吸收邊緣附近 (10~15 eV)做能量掃描，以取得一 XANES 光譜 (參見圖十一)，再將譜圖中吸收邊緣 (習慣上取吸收係數躍升段的第一個反曲點，亦即微分譜圖中的第一尖峰位置) 之能量設定成文獻報導之值。



圖十一、 能量校正前的標準 Co 箔之 XANES (空心圓點) 及其微分譜圖 (實心方點)。

取一標準金屬薄片 (在此以 Co 箔為例) 置於樣品座上，利用下列指令進行能量掃描：

spec> erscan 7709 -8 8 0.4 1 (27)

[註] (27) 式的指令表示以 7709 eV 為參考能量，掃描範圍自相對其 -8 eV 處開始而達於 +8 eV 處，並以 0.4 eV 為步進間隔，每一能量點停留 1 秒進行強度計數。

由於 Co 的 *K*-edge 為 7709 eV ，此時可使用表三內相對於吸收邊緣為 7 或 8 keV 之步進間隔值，亦即 0.35 或 0.4 eV，上述的例子是採用 0.4 eV，至於所設定之起始能量 7701 (＝7709－8) eV 與終點能量 7717 (＝7709＋8) eV 區間總寬度則最好是能夠被步進間隔 0.4 整除 。

表三、 不同吸收邊緣能量下，在 XANES 光譜區建議採用之掃描步進間隔

Edge (keV)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Step (eV)	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65

接下來的步驟常是令用戶易生混淆之處，在上述之能量掃描後，必須進入另一 C-PLOT 視窗中，以求得吸收係數躍升段的第一個反曲點。因此，請先跳到本操作說明書第 9 節，求得反曲點對應之能量後，再回到此處繼續往下進行。

校正的方法是利用下列指令：

spec> moveE 7.7144 (注意此指令的能量單位為 keV) (28)

將單光器轉至校正前的 7.7144 keV 之位置，再於單光器角度之顯碼器上鍵入 -14.8601 (亦即 7.709 keV 之對應角度，參見表四，先輸入角度值再按 “ – ” 鍵) 並按下 ENT 鍵，而後在電腦中分別鍵入：

spec> onDCM (29)

spec> caliE 7.709 (30)

兩指令 (注意大小寫字母)，便完成能量之校正工作。

[註] 倘若原先的能量偏差太大時，即使經過 (27) 式之掃描亦可能無法得見吸收邊緣，因此建議執行 (27) 式之前，先以 moveE 指令以 30 ~ 50 eV 為間隔在附近區域移動，觀察 I_t 訊號強度是否在某個區間內會有大幅的變動 (常起因於吸收邊緣) ，再進行細步掃描以節省時間。

能量校正之後，可將參考物質移至 I_t 及 I_r 二游離腔之間，如圖二所示。在進行樣品量測的同時，由 $Ln(I_t / I_r)$ 可得參考物質的吸收譜圖，進而針對各次掃描的結果檢視單光器能量是否有所偏移。

表四、單光器晶體為 Si (111) 時 Bragg 角與基本光子能量之關係*

Energy (eV)	θ_B (degree)	Remarks
4000	29.62099	
4500	26.06194	
4966	23.4604	Ti *K*-edge
5000	23.29144	
5465	21.2086	V *K*-edge
5500	21.06716	
5989	19.2756	Cr *K*-edge
6000	19.23885	
6500	17.70765	
6539	17.5986	Mn *K*-edge
7000	16.40556	
7112	16.1401	Fe *K*-edge
7500	15.28411	
7709	14.8601	Co *K*-edge
8000	14.30775	
8333	13.7246	Ni *K*-edge
8500	13.44979	
8979	12.7199	Cu *K*-edge
9000	12.68972	
9659	11.8110	Zn *K*-edge
10000	11.40273	
11000	10.35409	
11103	10.2570	Ge *K*-edge
11564	9.8439	Pt L_3-edge
11919	9.5480	Au L_3-edge
12000	9.48291	
13000	8.74749	
13055	8.7103	Pb L_3-edge
14000	8.11829	
15000	7.57378	

* $\theta_B = \sin^{-1}(hc/2dE) = \sin^{-1}(1977.04/E)$，其中 $2d = 6.27125$ Å，而 E 的單位為 eV。

§7. 樣品製備與排準 (alignment)

當樣品中所含待測元素的濃度較高且係以粉末形態存在時，宜使用穿透法量測，最簡單而常用的製備方式是將其均勻散佈於膠帶上，至於撒上樣品粉末之膠帶可對摺數次，以使樣品厚度接近最適值，亦即在吸收邊緣處之躍升梯度 $(\Delta\mu x)$ 為 1.0 ，表五中所列的一些數據應有助於估算樣品用量。

[註] 製備初期可先以兩層附有樣品之膠帶測試，利用 moveE 指令移至吸收邊緣能量 ±30 eV 處，觀察

$$\ln\left(\frac{I_o}{I_t}\right)_{+30eV} - \ln\left(\frac{I_o}{I_t}\right)_{-30eV} \approx \ln\frac{I_t(-30eV)}{I_t(+30eV)} \approx \Delta\mu x \qquad (31)$$

再決定膠帶樣品層數應如何改變。

當樣品濃度稍低時，可將適量樣品粉末壓入約 1 mm 厚 (或更厚) 之試樣槽孔中，若無法填得充實，則可混入其他吸收係數極低之物質 (如：氮化硼、活性碳或凡士林)，以確保樣品厚度均勻。若樣品濃度極稀，即使填充量多而躍升梯度約為 1 時，可能因其他成份對入射光子的過度吸收，以致吸收譜圖的背景曲線太陡 (掃描過程中易造成 I_t 訊號太弱或飽和)！ 此種情形下，可考慮採用螢光偵測法，不過螢光法常會有樣品自我吸收效應存在之虞，在測量前宜先以穿透法確定樣品之吸收邊緣躍升梯度小於 0.1 。一般而言，溶液樣品大多適合以螢光法量測。另外，當樣品極厚 (如塊狀金屬) 而無法穿透且又因濃度過高不適合螢光法時，可採用電子產率法，此種模式只能測得距離樣品表面數百 Å 的外層部份，因此對樣品厚度並無特別限制。

表五、 各種元素在其吸收邊緣處造成 $\Delta\mu x = 1$ 所需之厚度

Element	Edge	μ (cm^{-1}) below edge	μ (cm^{-1}) above edge	$\Delta\mu$ (cm^{-1})	Thickness (μm) for $\Delta\mu x = 1$	Density (g/cm^3)	Weight (mg/cm^2)
Ti	*K*	387.29	3232.54	2845.25	3.51	4.540	1.60
V	*K*	446.66	3822.62	3375.96	2.96	6.110	1.81
Cr	*K*	464.16	3961.76	3497.60	2.86	7.190	2.06
Mn	*K*	419.38	3497.52	3078.14	3.25	7.420	2.41
Fe	*K*	410.13	3204.32	2794.20	3.58	7.860	2.81
Co	*K*	415.83	3360.66	2944.83	3.40	8.900	3.02
Ni	*K*	392.86	2976.64	2583.78	3.87	8.900	3.44
Cu	*K*	338.69	2582.72	2244.03	4.46	8.940	3.98
Zn	*K*	260.47	1897.03	1636.55	6.11	7.140	4.36
Ga	*K*	180.00	1207.07	1027.08	9.74	5.903	5.75
Ge	*K*	150.75	1037.03	886.28	11.28	5.323	6.01
As	*K*	147.51	1006.98	859.46	11.64	5.730	6.67
Se	*K*	111.51	726.98	615.47	16.25	4.790	7.78
Br	*K*	67.32	443.11	375.79	26.61	3.120	8.30
Cs	L_3	465.93	1306.65	840.72	11.89	1.873	2.23
Ba	L_3	797.62	2280.90	1431.28	6.99	3.500	2.45
La	L_3	1327.51	3549.25	2221.73	4.50	6.150	2.77
Ce	L_3	1392.06	3746.54	2354.49	4.25	6.670	2.83
Pr	L_3	1380.19	3656.59	2276.40	4.39	6.769	2.97
Nd	L_3	1330.65	3479.69	2149.04	4.65	6.960	3.24
Pm	L_3	1230.49	3263.18	2032.69	4.92	6.782	3.34
Sm	L_3	1278.03	3358.63	2080.59	4.81	7.536	3.62
Eu	L_3	852.99	2275.30	1422.31	7.03	5.259	3.70
Gd	L_3	1203.00	3180.95	1977.94	5.06	7.950	4.02
Tb	L_3	1197.45	3176.87	1979.42	5.05	8.272	4.18
Dy	L_3	1164.07	10191.51	9027.43	1.11	8.536	0.95
Ho	L_3	1119.58	3124.32	2004.73	4.99	8.803	4.39
Er	L_3	1099.68	3139.55	2039.87	4.90	9.051	4.44
Tm	L_3	1082.48	2905.24	1822.76	5.49	9.332	5.12
Yb	L_3	765.38	1916.51	1151.13	8.69	6.977	6.06
Lu	L_3	1041.23	2652.09	1610.87	6.21	9.842	6.11
Hf	L_3	1350.02	3172.36	1822.34	5.49	13.300	7.30
Ta	L_3	1572.62	3966.63	2394.01	4.18	16.600	6.93
W	L_3	1797.55	4562.96	2765.40	3.62	19.300	6.98
Re	L_3	1879.62	4870.75	2991.13	3.34	21.020	7.03
Os	L_3	1909.66	4679.17	2769.51	3.61	22.500	8.12
Ir	L_3	1828.16	4229.43	2401.27	4.16	22.420	9.34
Pt	L_3	1622.64	4122.48	2499.84	4.00	21.370	8.55
Au	L_3	1498.22	3537.01	2038.79	4.90	19.370	9.50
Hg	L_3	998.75	2318.92	1320.17	7.57	13.546	10.26
Tl	L_3	829.92	2001.67	1171.75	8.53	11.860	10.12
Pb	L_3	765.73	1822.74	1057.01	9.46	11.340	10.73
Bi	L_3	654.85	1479.95	825.10	12.12	9.800	11.88

欲使用穿透法量測樣品時，可先將樣品座固定於平移台 (sample stage) 上，並使用 dscan 指令分別進行 smph 及 smpv 馬達的移動掃描，而以 I_t 游離腔監測光束強度，目的在使光束能通過樣品座上 20 mm H × 5 mm V 的開口中央，最後再將樣品黏貼其上。為求慎重起見，建議實驗者以感光紙貼於 I_0、I_t 、I_r 游離腔的窗口以及樣品座的開口處，由其曝光所得的光點痕跡確定各游離腔及樣品相對於光束均已正確排準且光點大小適中。實際上，當樣品黏貼妥當後，甚至可用 umvr 或 dscan 指令藉由 smpv 及 smph 馬達使樣品在上、下、左、右各方向移動掃描，而自 I_t 讀數檢測樣品之均勻性。

至於採用螢光法或電子產率法時，則將偵測器置於平移台上，依照上述方法將偵測器之窗口中央與光束排準，同時亦可用感光紙確定樣品黏貼點及光點大小。螢光是因原子的內層電子受到激發離去而產生電洞，再由外層電子掉落內層軌域填補時所釋放出的次級 X 光，因此螢光的強度正比於入射 X 光被吸收的程度。測量螢光時經常令樣品表面與入射 X 光方向呈 45°角，而偵測器窗口法向量則與入射光束方向呈 90° 擺設；如果螢光偵測器為氣體游離腔型式 (俗稱 “Lytle detector”) ，由於其本身並不具備能量解析能力，因此經常在偵測器窗口之前置一過濾片，其組成元素的吸收邊緣介於待測樣品放出的特徵螢光與入射 X 光能量之間 (參見表六所列)，如此可將由空氣或樣品散射而來的光子(其能量與入射 X 光相近)有效濾掉，以降低光譜的背景。即便如此，氣體游離腔螢光偵測器適用的樣品濃度下限約為 200 ppm 或 2 mM。對於濃度更低的樣品，可考慮使用固態偵測器收取螢光訊號。

表六、 螢光模式下對於各種待測元素所建議採用之 X 光濾片

待測元素 (eV)	可選用之 filter	特徵螢光 (eV)
Ti *K*-edge (4966)	none	Ti $K\alpha_1$ (4511)
V *K*-edge (5465)	Ti	V $K\alpha_1$ (4952)
Cr *K*-edge (5989)	V	Cr $K\alpha_1$ (5415)
Mn *K*-edge (6539)	Cr	Mn $K\alpha_1$ (5899)
Fe *K*-edge (7112)	Mn	Fe $K\alpha_1$ (6404)
Co *K*-edge (7709)	Fe	Co $K\alpha_1$ (6931)
Ni *K*-edge (8333)	Co	Ni $K\alpha_1$ (7478)
Cu *K*-edge (8979)	Ni	Cu $K\alpha_1$ (8048)
Zn *K*-edge (9659)	Cu	Zn $K\alpha_1$ (8639)
Ga *K*-edge (10367)	Zn	Ga $K\alpha_1$ (9252)
Ge *K*-edge (11103)	Ga	Ge $K\alpha_1$ (9886)
As *K*-edge (11867)	Ge	As $K\alpha_1$ (10544)
Se *K*-edge (12658)	As	Se $K\alpha_1$ (11222)
Br *K*-edge (13474)	Se	Br $K\alpha_1$ (11924)
Ba L_3-edge (5247)	Ti	Ba $L\alpha_1$ (4466)
La L_3-edge (5483)	Ti	La $L\alpha_1$ (4651)
Ce L_3-edge (5723)	**Ti**,V	Ce $L\alpha_1$ (4840)
Pr L_3-edge (5964)	V	Pr $L\alpha_1$ (5034)
Nd L_3-edge (6208)	**V**,Cr	Nd $L\alpha_1$ (5230)
Pm L_3-edge (6459)	**V**,Cr	Pm $L\alpha_1$ (5433)
Sm L_3-edge (6716)	**Cr**	Sm $L\alpha_1$ (5636)
Eu L_3-edge (6977)	**Cr**,Mn	Eu $L\alpha_1$ (5846)
Gd L_3-edge (7243)	**Mn**	Gd $L\alpha_1$ (6057)
Tb L_3-edge (7514)	**Mn**,Fe	Tb $L\alpha_1$ (6273)
Dy L_3-edge (7790)	**Mn**,**Fe**	Dy $L\alpha_1$ (6495)
Ho L_3-edge (8071)	**Fe**,Co	Ho $L\alpha_1$ (6720)
Er L_3-edge (8358)	**Fe**,**Co**	Er $L\alpha_1$ (6949)
Tm L_3-edge (8648)	**Co**,Ni	Tm $L\alpha_1$ (7180)
Yb L_3-edge (8944)	**Co**,**Ni**	Yb $L\alpha_1$ (7416)
Lu L_3-edge (9244)	**Co**,**Ni**,Cu	Lu $L\alpha_1$ (7656)
Hf L_3-edge (9561)	**Ni**,**Cu**	Hf $L\alpha_1$ (7899)
Ta L_3-edge (9881)	**Ni**,**Cu**,Zn	Ta $L\alpha_1$ (8146)
W L_3-edge (10207)	**Cu**,**Zn**	W $L\alpha_1$ (8398)
Re L_3-edge (10535)	**Cu**,**Zn**	Re $L\alpha_1$ (8653)
Os L_3-edge (10871)	**Cu**,**Zn**,Ga	Os $L\alpha_1$ (8912)
Ir L_3-edge (11215)	**Zn**,**Ga**	Ir $L\alpha_1$ (9175)
Pt L_3-edge (11564)	**Zn**,**Ga**,Ge	Pt $L\alpha_1$ (9442)
Au L_3-edge (11919)	**Ga**,**Ge**	Au $L\alpha_1$ (9713)
Hg L_3-edge (12284)	**Ga**,**Ge**,As	Hg $L\alpha_1$ (9989)
Tl L_3-edge (12658)	**Ga**,**Ge**,**As**	Tl $L\alpha_1$ (10269)
Pb L_3-edge (13055)	**Ge**,**As**,Se	Pb $L\alpha_1$ (10552)
Bi L_3-edge (13419)	**Ge**,**As**,**Se**	Bi $L\alpha_1$ (10839)

*注意：當同時有一種以上的選擇時，粗體字表示優先考慮者。

§8. 能量掃描參數之設定

一典型的 X 光吸收全幅譜圖大約起自吸收邊緣前端 200 eV 而終於吸收邊緣後 1000 eV 甚至更遠處，在整個範圍內可大致分成三區域：吸收邊緣前端背景區、近吸收邊緣區、以及吸收邊緣後端 EXAFS 區。隨著各區域內譜圖特徵的起伏變化快慢，常在能量掃描過程中採取不同大小的步進間隔，以節省實驗時間，亦即在樣品吸收係數大幅變動之 XANES 區內採用較小的步進間隔 (建議以吸收邊緣能量值的二萬分之一為 XANES 區的步進間隔，如表三所列)，而在前端背景區 (一般皆呈單調的平滑趨勢) 使用大步掃描，常以吸收邊緣能量值的千分之一為步進間隔。至於在 EXAFS 區內則隨距離吸收邊緣越遠而逐步放大間隔。以下是掃描含鈷元素樣品之巨集 (macro) 指令範例：

spec> erscan 7709 -200 -20 7.5 1 (32)

spec> erscan 7709 -20 40 0.4 1 (33)

spec> krscan 7709 40 1000 0.06 2 (34)

吾人可利用作業系統中的編輯器或自他處拷貝的方式建立含有上述三指令列的檔案，假設該檔案名稱為 coscan，當需要進行全幅範圍的掃描時，僅需鍵入下列指令：

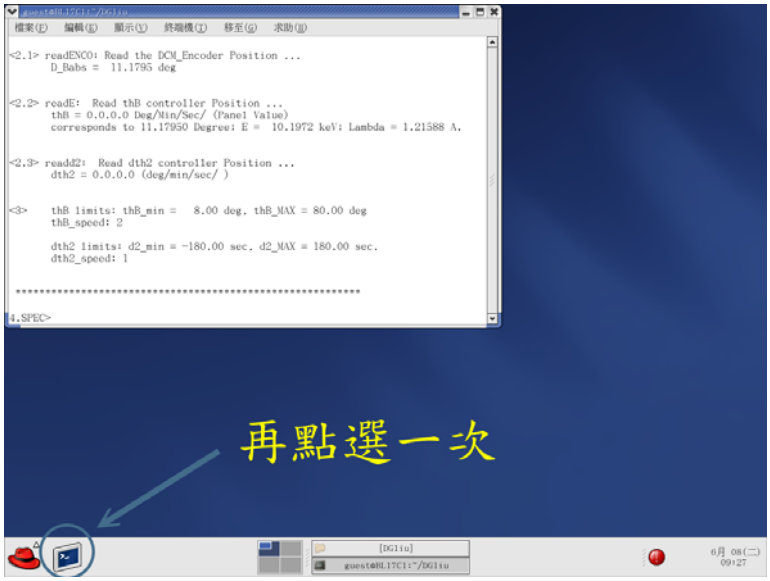
spec> do coscan (35)

便會依照檔案內的指令列順序逐一執行。

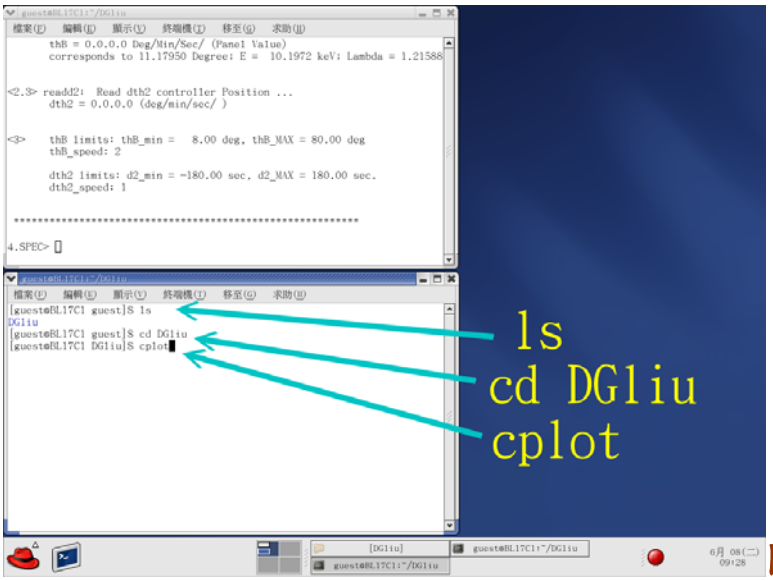
[註] (34) 式表示以 7709 eV 為參考能量，掃描自其 +40 eV 處開始而終於 +1000 eV 處，並以Δk = 0.06 Å^{-1} 為 EXAFS 區內的步進間隔，每一能量點停留 2 秒進行強度計數。

§9. 數據檢視

在任何時刻（意思是不需待掃描完畢）均可針對先前掃描或正在掃描的結果以 C-PLOT 程式進行檢視，方式如圖十二(a) 與 (b) 所示：



圖十二(a)



圖十二(b)

先以下列指令進入個人目錄

cd 個人目錄 (36)

接著鍵入

cplot (37)

以啟動 C-PLOT 程式。欲抓取先前或正在掃描的原始數據時，鍵入下列指令：

plot-> fn scans.4 –f newfile (38)

當電腦螢幕出現下列問題時

Scan/options (1)? 鍵入掃描序號 (ex. 5 or 7-9 端視所欲檢視之序號) (39)

請輸入欲抓取之掃描序號 (在每次進入 SPEC 程式並使用 newfile 指令開啟新檔案後，任何 dscan 、 escan 或 erscan 、 krscan 指令的執行均會賦予一遞次增加之序號)，可複選並以空格相間，若是連續的掃描序號，則鍵入起始序號加上 “–” 符號再鍵入終止序號即可。

在第一次輸入過如(38)式之完整字串後，往後可用一點 “.” 代替

plot-> fn . (注意小數點與 fn 間須留一空格) (40)

change mode (No)? (Enter 略過) (41)

亦即以(40)、(41)兩式以取代 (38)式。

當輸入掃描序號(如(39)式)後，螢幕會出現一列字樣如下：

Energy thB I_Beam Epoch Seconds encoder If(Ie) Ir I0 It (42)

表示原始掃描數據檔案格式為 10 欄，編號由左至右分別為 1 至 10 ，亦可由右而左分別以編號 -1 至 -10 表示。接著將有三個問題出現在螢幕上需加以回答 (若同意括弧內預設值之數字則直接按 Enter 鍵) ：

Column for x (1) ? 選取某欄數值做為繪圖時之橫座標 Enter (43)

Column for y (-1) ? 選取縱座標之分子 Enter (44)

Column for monitor normalization (-2) ? 選取縱座標之分母 Enter (45)

穿透法之樣品吸收係數為 Ln [(-2 欄)／(-1 欄)] ； (須取對數)

螢光法或電子產率法為 (-4 欄)／(-2 欄) ； (不須取對數)

參考樣品之光譜為 Ln [(-1 欄)／(-3 欄)] 對第 1 欄作圖 (須取對數)

[註] 螢光法或電子產率法之吸收譜圖係以 I_f / I_o 或 I_e / I_o 對 energy 作圖，因此上述 Column for y ? 之問題需要輸入 $I_f(I_e)$ 之對應欄號 (一般情形下為 -4)；反之，穿透法則是以 $Ln\,(I_o/I_t)$ 對 energy 作圖，因此在回答上述後二問題時須選 -2 欄號 (I_o) 做為分子，再選 -1 欄號 (I_t) 為分母。至於取自然對數值之運算則須利用下列指令執行：

plot-> f2 calc.4 y=log(y) (第一次須輸入完整字串) (46)

最後再以

plot-> np (47)

指令 (表示 new plot) ，及

plot-> z (48)

指令將整組掃描數據顯示於螢幕上。

當往後用到 (46) 式指令時可簡化成：

plot-> f2 . . (注意二小數點間及其與 f2 之間各留一空格) (49)

[註] 若僅欲觀察掃描過程中個別偵測器 (I_O 、 I_t 、 I_f 或 I_e 、 I_r) 隨能量之強度變化，則上述 Column for monitor normalization ? 之問題應回答 -5 ，亦即以計數秒數為分母。

若要將螢幕上所顯示的圖形儲存成一 ASCII 數據檔，則使用：

plot-> sa filename (50)

指令，其格式為二直欄 (亦即每列存一對 x, y 數據) 。反之，若要將已存檔之數據叫出，以重新檢視或比較，則可使用：

plot-> gd2 filename (51)

指令，再以 (47) 及 (48) 式之指令重繪新圖，或直接鍵入：

plot-> z*n*p (其中 *n* 為 1～8 的阿拉伯數字) (52)

進行不同顏色之疊圖。

附 錄　　常用指令一覽

茲將 SPEC 及 C-PLOT 程式中常用到的一些指令分別依指令第一個字母順序排列於後，其中有些指令已於前面文中提及，有些則否。指令需連帶參數一起鍵入者，其參數名稱畫有底線，各參數之間須空一格，少部份參數可有可無，此種情形將加以括弧。

§ SPEC 程式

1. [指令]^c　(同時按 Ctrl 及字母 C 鍵)

   [說明]中止掃描或移動中之動作。 (如非必要，否則不建議使用)

2. [指令]caliE 現在能量

   [說明]當單光器進行能量校正且轉至一已知能量的位置時，使用此指令將 θ_B 馬達控制器之脈衝數歸零；能量的單位為 keV 。

   [範例]caliE 8.979

3. [指令]ct (秒數)

   [說明]計數各偵測器所測得之光束強度，若後面不附加任何參數，則以 1 秒計。

   [範例]ct 5

4. [指令]^d　(同時按 Ctrl 及字母 D 鍵)

   [說明]退出 SPEC 程式，返回 Linux 作業系統。

5. [指令]dscan 馬達名稱 起點位置 終點位置 間隔數 計數秒數

   [說明]令某個馬達自相對於目前位置的起點位置掃描至終點位置(單位為 mm)，其間等分成數間隔，每前進一步後將在該位置停留數秒以計數光束強度。

   [範例]dscan smpv -5 5 50 1

6. [指令]escan 起點能量 終點能量 間隔數 計數秒數 (到達位置後至開始計數之間秒數)

   [說明]令單光器進行能量 (單位為 eV) 的掃描，由於馬達轉動時單光器晶體會輕微震動，因此可在每掃描至新的能量點後先停留短暫片刻後再開始計數。若最後一個參數未給，則表示到一新能量點後停留 0.3 秒再開始計數。

   [範例]escan 8950 9020 140 1

7. [指令]erscan 參考能量 起點能量 終點能量 步進間隔 計數秒數

   [說明]功能與 escan 指令相似，唯起點能量及終點能量皆是相對於參考能量之值 (單位為 eV)，且以步進間隔大小取代間隔數。

   [範例]erscan 8980 -30 40 0.5 1 (注意：此範例指令功能與前面 escan 範例完全相同)

8. [指令]krscan 參考能量 起點能量 終點能量 步進間隔 計數秒數

[說明]功能與 erscan 指令相似，用於 EXAFS 區域內的能量掃描，而步進間隔的單位為 $Å^{-1}$，亦即相鄰數據點在 *k*-空間中為等間隔。

[範例]krscan 8980 40 1000 0.05 2

9. [指令]moveE 目標能量

[說明]令單光器轉至指定能量 (單位為 keV) 之對應角度。

[範例]moveE 8.05

10.[指令] newfile (filename)

[說明]此指令下達後，螢幕會要求輸入往後所有原始掃描數據將存入之檔案名稱。

11.[指令] onDCM

[說明]當單光器轉至某一特定能量點且角度顯碼器已重新設定至正確的對應角度後，利用此指令要求控制電腦讀取新的角度值及馬達控制器之脈衝數。此指令的使用時機為單光器進行能量之校正，除此之外，每次啟動 SPEC 程式時會自動執行一次。

12.[指令]readE

[說明]令電腦自單光器顯碼器讀取目前的角度值及 θ_B 馬達控制器之脈衝數，並換算成能量 (以 keV 為單位) 且顯示在螢幕上。

13.[指令] umv 馬達名稱 目標位置

[說明]移動馬達至另一新的絕對位置 (單位為 mm)。

[範例]umv smph -3

14.[指令] umvr 馬達名稱 目標位置

[說明]功能與 umv 指令相似，但新位置乃移動前之相對位置。

[範例]umvr s2t -0.1

15.[指令] wa

[說明]列出光束線上及實驗站內所有步進馬達之絕對位置。

§ C-PLOT 程式

1. [指令]^d　(同時按 Ctrl 及字母 D 鍵)

   [說明]退出 C-PLOT 程式，返回 Linux 作業系統。

2. [指令]f2　calc.4　方程式

   [說明]對於最新讀取的一組 (x, y) 數據中的縱座標或橫座標依所給的方程式重新計算，可用來取自然對數或進行譜圖之平移及放大、縮小。

   [範例]f2　calc.4　y=log(y)

   [範例]f2　calc.4　y=(y-0.25)/0.8

   [範例]f2　calc.4　x=x+0.35

3. [指令]fn　scans.4

   [說明]此指令鍵入後，螢幕將要求輸入所欲檢視之原始掃描數據檔案名稱及掃描序號，並選定做為橫軸及縱軸座標的數據欄。

4. [指令]gd2　(檔案名稱)

   [說明]將先前已儲存成 ASCII 檔的一組 (x, y) 數據叫出；若未附帶鍵入檔案名稱，則螢幕會要求輸入。

5. [指令]np

   [說明]將原有的圖形畫面清除，代之以新圖面 (new plot)。

6. [指令]ra

[說明]重新設定 (x, y) 繪圖範圍的上、下限座標；接於其後的指令通常為 z (見後)。

7. [指令]sa 檔案名稱

[說明]將螢幕中最新繪上的曲線儲存至一組 (x, y) 數據之 ASCII 檔。若未輸入檔案名稱，則會於螢幕上列出數據。

8. [指令]sy

[說明]下達此指令後，螢幕會列出多種符號或條紋可供選擇以繪圖，通常接於其後的指令為 z 。

9. [指令]u Linux指令

[說明]在 C-PLOT 程式中若欲執行 Linux (或 Unix) 作業系統下的指令，則須在指令列最前端加上 “u”。

[範例]u pwd

[範例]u ls

10.[指令] z

[說明]將 (x, y) 數據組繪於螢幕上，通常接在 np 、 ra 或 sy 指令之後使用。

11.[指令] z*n*p (其中 *n* 為 1～8 之阿拉伯數字)

[說明]將最近讀取之數據以 1～8 號不同顏色繪至原有圖面上 (進行疊圖比較)。

補　註

前面曾經提到利用 C-PLOT 程式中的 sa 指令可將螢幕上的曲線儲存成二直欄格式的 ASCII 檔案，不過若欲將原始掃描數據檔案中所有四個偵測器之計數取出存檔或計算不同偵測模式所得之吸收光譜，則需分別執行並儲存至各自檔案，不但費時且儲存檔案的數目將倍增。有鑑於目前一些廣為流行的 XAFS 數據分析軟體大都可直接讀取多直欄格式的數據檔案，並選取不同直欄的數據進行運算以得到各種模式之吸收譜圖，為了因應此一趨勢同時減輕實驗者在儲存檔案上的負擔，特在 C-PLOT 程式中加入一巨集指令 xas.ext，以便將原始掃描數據檔案中所有四個偵測器之計數存入同一 ASCII 檔案中。使用時僅需鍵入

plot-> do xas.ext 原始掃描數據檔案名稱 起始序號 終止序號 輸出檔案名稱
(I0 offset It offset If offset Ir offset) (53)

其中最後四個參數表示在沒有 X 光射入實驗站時各偵測器之強度計數(可先關閉光子閘門再利用 SPEC 程式中的 ct 指令得之)，若未輸入，則以零計。

[範例] Plot-> do xas.ext 20090203 11 13 Cofoil.dat

輸出的檔案格式為五直欄：

Energy(eV) I0 It If (Ie) Ir

其中最後四欄為各偵測器每秒的計數 (已分別除以計數秒數)。